

Pane of transparent material having a low emissivity

Patent Number: US5962115

Publication date: 1999-10-05

Inventor(s): ZMELTY ANTON (DE); BRAATZ CHRISTOPH (DE); SZCZYRBOWSKI JOACHIM (DE)

Applicant(s): LEYBOLD AG (DE)

Requested Patent: EP0747330, B1

Application Number: US19960664192 19960610

Priority Number(s): DE19951020843 19950608

IPC Classification: B32B15/04

EC Classification: C03C17/36

Equivalents: DE19520843; ES2132805T, JP8336928, KR171175

Abstract

A system of layers applied to a transparent substrate includes a first layer of an oxide such as ZnO or SnO₂, a second layer of a substoichiometric oxide of Zn or Ta, a third layer of Ag or Cu, a fourth layer of a substoichiometric oxide of Ti, Cr, or Nb, and a fifth layer of similar composition as the first layer. The layers are preferably deposited by magnetron cathode sputtering in an atmosphere which consists of inert gas and, in the case of the oxide layers, a reactive gas.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 747 330 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
07.04.1999 Patentblatt 1999/14

(51) Int. Cl.⁶: C03C 17/36

(21) Anmeldenummer: 96106895.4

(22) Anmeldetag: 02.05.1996

(54) Scheibe aus durchscheinendem Werkstoff sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

Sheet from transparent material and method for its manufacture

Plaque en matériau transparent et méthode de sa production

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorität: 08.06.1995 DE 19520843

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.12.1996 Patentblatt 1996/50

(73) Patentinhaber:
Balzers und Leybold Deutschland Holding
Aktiengesellschaft
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:

- Zmely, Anton
63768 Hösbach (DE)
- Szczyrbowski, Joachim, Dr.
63773 Goldbach (DE)
- Braatz, Christoph
63512 Hainstadt (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 543 077	DE-A- 3 543 178
DE-A- 4 211 363	FR-A- 2 641 271
GB-A- 2 186 001	

EP 0 747 330 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Scheibe aus durchscheinendem Werkstoff mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Bereich und mit sehr hohem Reflexionsverhalten im Wärmestrahlungsbereich sowie das Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] Bekannt ist bereits ein Substrat aus Verglasungsmaterial mit einem Mehrschichtüberzug, der eine reflektierende Schicht aus Silber, eingeschlossen zwischen einer transparenten Unterschicht und einem transparenten Überzug aufweist (FR 2 641 271), wobei die Unterschicht für die Silberschicht wenigstens eine Schicht aus einem Metalloxid der Gruppe Zinnoxid, Titanoxid, Aluminiumoxid, Wismutoxid und ein Gemisch von zwei oder mehr davon aufweist, wobei eine Schicht von Zinkoxid mit einer Dicke von nicht mehr als 15 nm abgeschieden ist und der Überzug für die Silberschicht eine Schicht eines Oxids eines Opfermetalls aus der Gruppe Titan, Aluminium, rostfreier Stahl, Wismut, Zinn und Gemischen von zwei oder mehr davon aufweist, die durch anfängliche Abscheidung des Opfermetalls und seine Überführung ins Oxid gebildet ist.

[0003] Bekannt ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines gebogenen und/oder getemperten, mit Silber beschichteten Glassubstrats (GB 2,186,001), bestehend aus einer Glasscheibe mit einer Silberschicht mit einer Dicke von 5 nm bis 30 nm, einer auf die Silberschicht aufgebrachten Aluminium-, Titan-, Zink- oder Tantalschicht und einer Antireflexschicht aus einem Metalloxid eines weiteren Metalls und mit einem Biege- und/oder Tempervorgang, in dem das Substrat auf eine Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes erhitzt wird, wobei das beschichtete Glas eine verminderte Lichtdurchlässigkeit entwickelt.

[0004] Darüber hinaus ist ein Verfahren zum Herstellen von Scheiben mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich und mit hohem Reflexionsverhalten für Wärmestrahlung durch Beschichtung von aus Mineralglas bestehenden Substraten bekannt (DE 35 43 178) mit einer ersten Schicht aus einem Oxid der Gruppe Zinnoxid, Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Tantaloxid und Zirkonoxid oder deren Mischoxide, mit einer zweiten Schicht aus einem Metall aus der Gruppe Tantal, Wolfram, Nickel und Eisen oder Legierungen mit mindestens 50 Gew% Anteil eines dieser Metalle, mit einer dritten Schicht aus Silber oder einer Silberlegierung mit mindestens 50 Gew% Silberanteil, mit einer vierten Schicht aus einem Metall aus der die zweite Schicht bildenden Gruppe und mit einer fünften Schicht aus einem Oxid aus der die erste Gruppe bildenden Oxide, wobei das Substrat mit dem gesamten Schichtpaket auf mindestens die Erweichungstemperatur des Glases erwärmt, in erwärmtem Zustand plastisch verformt und in verformtem Zustand abgekühlt wird.

[0005] Bekannt ist auch ein Verfahren zum Herstellen von Scheiben mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich und mit hohem Reflexionsverhalten für Wärmestrahlung durch Beschichtung von transparenten Substraten mit Hilfe von Kathodenerstäubung (DE 42 11 363), bei dem eine erste Schicht aus ZnO mit einer Dicke von etwa 40 nm, eine zweite Schicht aus Ag mit einer Dicke von etwa 9 nm, eine dritte Schicht, die als metallische oder suboxidische (unterstöchiometrische) Schicht aus einem der Metalle Ti oder NiCr mit einer Dicke von etwa 1,5 nm, eine vierte Schicht aus ZnO mit einer Dicke von etwa 32 nm und eine fünfte Schicht aus TiO₂ mit einer Dicke von etwa 7 nm gebildet wird.

[0006] Schließlich ist ein Verfahren zum Herstellen von Scheiben mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich und mit hohem Reflexionsverhalten für Wärmestrahlung durch Beschichtung von transparenten Substraten mit Hilfe von Kathodenerstäubung bekannt (EP 0 543 077), bei dem eine erste Schicht aus einem Material der Oxidgruppe ZnO, SnO₂, In₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, SiO₂, Al₂O₃ oder deren Mischungen oder aus einem der Nitride AlN, Si₃N₄ oder deren Mischungen oder aus Aluminium-, Titan-, Zirkon- oder Siliziumoxinitrid oder deren Mischungen mit einer Dicke von 20 nm bis 60 nm, eine zweite Schicht aus einem der Metalle Ag, Cu oder deren Mischungen mit einer Dicke von 5 bis 30 nm, eine dritte Schicht aus einem der Metalle Pd oder Pt oder deren Mischungen mit der Dicke von 0,2 nm bis 5 nm, vorzugsweise 0,5 nm, eine vierte Schicht, die als metallische oder suboxidische (unterstöchiometrische) Schicht aus einem der Metalle Ti, Cr oder deren Mischung oder einer Legierung mit mindestens 15 % von einem der Metalle mit der Dicke von 0,5 nm bis 5 nm, vorzugsweise 1,5 nm, und eine fünfte Schicht aus einem Material, das der ersten Schicht entspricht, aufgebracht wird.

[0007] Diese bekannten Scheiben haben sämtlich den Nachteil, daß entweder ihre Wärmereflektionseigenschaften oder aber ihre Unempfindlichkeit gegenüber aggressiven Substanzen in der Umwelt verbesserungswürdig ist.

[0008] Insbesondere sollten Scheiben dieser Art eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber NaCl- und SO₂-Wasserlösungen in bestimmten Konzentrationen aufweisen.

[0009] Fenster mit derartigen Scheiben sollen im Winter verhindern, daß Wärme aus einem Raum nach außen hin abgestrahlt wird. Bekannte Schichtsysteme dieser Art werden als "Low-e" (englisch: low emissivity) bezeichnet.

[0010] Ein herkömmliches Low-e besteht aus verschiedenen Kategorien von Schichten, die verschiedene Eigenschaften und auch verschiedene Aufgaben in diesem System zu erfüllen haben:

- Eine elektrisch hochleitende Schicht, oft ein Metall wie Ag, Au oder Cu, mit sehr niedrigem Strahlungsemissionskoeffizienten, stellt die eigentliche Low-e (Low-emissivity) Beschichtung.

5 b) Da aber eine Metallschicht eine hohe Lichtreflexion (d. h. eine niedrige Lichttransmission) im sichtbaren Bereich aufweist, wird diese mit Hilfe von zusätzlichen transparenten Schichten entspiegelt. Eine weitere Aufgabe der transparenten Schichten ist, einen erwünschten Farbton und eine hohe mechanische und chemische Beständigkeit des Systems zu gewährleisten.

10 c) Um die dünne Metallschicht sowohl während des Herstellungsprozesses als auch nach der Herstellung gegen aggressive Umgebungsatmosphäre zu schützen und eine gute Haftfestigkeit der nächstliegenden Oxidschicht zu gewährleisten, wird auf diese Metallschicht (Ag, Au, Cu) oft eine sogenannte Blockerschicht (Barrièreschicht, Haftvermittlerschicht) aus Metall oder Suboxid aufgebracht.

15 [0011] Um alle diese Aufgaben zu erfüllen, ist eine herkömmliche Low-e Beschichtung folgendermaßen aufgebaut:

Substrat | Oxid | Ag | Blocker | Oxid

20 wobei das Substrat eine transparente anorganische oder organische Glasplatte oder eine transparente organische Folie ist, Ag eine elektrisch leitende Schicht und die Oxide die Antireflexbeschichtung und der Blocker eine Schutzschicht für Ag und den Haftvermittler zur Oxidschicht bilden.

25 [0012] Die Lichttransmission einer herkömmlichen Low-e Beschichtung auf einem 4 mm Glas-Substrat beträgt etwa 80 bis 86 %. Die Wärmetransmission durch solche Scheibe hängt von der Emissivität ε der Low-e Beschichtung ab und kann hier mit einer einfachen Formel beschrieben werden:

$$25 \quad \varepsilon = 0,0141 \cdot R_s$$

wobei

$$30 \quad R_s = \frac{\rho}{d}$$

ist und

35 R_s der Flächenwiderstand der Silberschicht,

d die Schichtdicke,

35 ρ der spezifischer Widerstand.

40 [0013] Die vorstehende Formel beschreibt die Emissivität einer dünnen Metallschicht ausreichend genau, solange der Wert kleiner als 0,2 ist. Für die bekannten Low-e Beschichtungen beträgt ε etwa 0,1.

45 [0014] Je kleiner die Emissivität, desto kleiner sind die Strahlungsverluste durch eine Beschichtung. Die Emissivität kann entweder durch Erniedrigung des spezifischen Widerstandes oder durch Erhöhung der Schichtdicke unterdrückt werden. Mit der Erhöhung der Schichtdicke steigt die Lichtabsorption, was zu einer unerwünschten Verminderung der Lichttransmission führt, wobei eine Verminderung des spezifischen Widerstandes der Ag-Schicht nicht nur zu einer Verminderung der Emissivität sondern auch zu einer Erhöhung der Lichttransmission führt.

45 [0015] Der spezifische Widerstand einer dünnen Schicht kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$P = P_K + P_F + P_G$$

wobei

50 P_K der spezifische Widerstand in einer unendlich dicken, monokristallinen Schicht

P_F ein Teil des spezifischen Widerstandes, der durch Elektronenstreuung an den Schichtflächen verursacht ist,

P_G ein Teil des spezifischen Widerstandes, der durch Elektronenstreuung an den Korngrenzen der einzelnen Kristalliten verursacht ist.

55 [0016] Der spezifische Widerstand P_K einer sehr dicken, monokristallinen Ag-Schicht hängt von der Reinheit des Metalls ab. Schon eine kleine Menge von Fremdmaterial kann den Schichtwiderstand beträchtlich erhöhen. Dies bedeutet, daß der Sputterprozeß in so einer Gasatmosphäre geführt sein soll, daß keine Atome sich in die Silberschicht einbauen.

[0017] Der spezifische Widerstand ρ_F einer dünnen Schicht hängt von der Rauigkeit der Schichtflächen ab. Es ist wichtig, daß die untere Oxidschicht, auf der das Silber wächst, sehr glatt wird. Damit kann man diesen Teil der Elektronenstreuung weitgehend reduzieren.

5 [0018] Der spezifische Widerstand ρ_G hängt von der Kristallitgröße und der Art der Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristalliten ab. Je kleiner die Kristalliten und je breiter und dichter die Korngrenzen, desto größer ist die Elektronenstreuung. Die Größe der Silberkristalliten kann man durch geeignete Präparation der Substratoberfläche beeinflussen. Das unter dem Silber liegende OXID soll daß Ag-Wachstum fördern, was zu großen Kristalliten führen wird. Weiterhin, die Oxidelemente dürfen in die Silberschicht nicht diffundieren. Die Fremdatomen diffundieren in eine Schicht hauptsächlich durch Korngrenzen, was zu deren Verdichtung und damit zu einer verstärkten Elektronenstreuung führt.

10 [0019] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Leitfähigkeit der Silberschicht in einer Low-e Beschichtung zu erhöhen, um damit eine bessere Wärmeisolation eines Isolierglasses zu erzielen. Diese Verbesserung soll ohne Verluste in der Lichttransmission, der mechanischen und der chemischen Beständigkeit der gesamten Beschichtung ermöglicht werden.

15 [0020] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß unter der Silberschicht eine zusätzliche dünne Schicht eingebaut ist, die eine sehr glatte Oberfläche gewährleistet und deren Atome nur sehr wenig oder gar nicht in das Silber diffundieren. Das Material der zusätzlichen Schicht ist dazu so ausgewählt, daß das Silberwachstum begünstigt wird. Auf diese Weise wird die Leitfähigkeit der Ag-Schicht bis zu 30 % erhöht. Als geeignete Schichtmaterialien finden unterstöchiometrische Oxide der Metalle Zn, Ta und deren Mischungen Verwendung.

20 [0021] Ein Schichtsystem nach der Erfindung ist wie folgt aufgebaut:

Substrat | Oxid | TaO_x | Ag | Blocker | Oxid (1)

25 Substrat | Oxid | TaO_x | Ag | Blocker | Oxid (2)

30 Substrat | Oxid | $ZnTaO_x$ | Ag | Blocker | Oxid (3)

35 Substrat | Oxid | ZnO_x | Ag | Blocker | Oxid | ZnO_x | Ag | Blocker | Oxid (4)

40 [0022] Die einzelnen Dicken in den Beispielen 1 bis 3 betragen: erste Oxidschicht ca. 40 nm, die zweite Schicht etwa 4 nm, die Ag-Schicht ca. 6 nm, die Blockerschicht ca. 1.5 nm, und die letzte Oxidschicht ca. 38 nm.

[0023] Das System (4) beinhaltet zwei Ag-Schichten. Mit der zweiten Ag-Schicht wird die elektrische Leitfähigkeit des Schichtpaketes etwa zweimal erhöht.

45 [0024] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß eine solche dünne unterstöchiometrische ZnO_x -, TaO_x - oder $ZnTaO_x$ -Schicht die Ag-Leitfähigkeit wesentlich erhöhen kann und zusätzlich einen sehr guten Haftvermittler zwischen Ag und der Oxidschicht darstellt. Die mechanische und die chemische Beständigkeit des Systems ist dabei durch den Blocker auf der Silberschicht gewährleistet.

[0025] Scheiben nach der Erfindung lassen sich in besonders vorteilhafter Weise dadurch herstellen, daß die Schichten im Vakuum mit Hilfe der Magnetron-Kathodenerstaubung aufgebracht werden. Das Verfahren ermöglicht bei Einsatz von Durchlaufanlagen besonders wirtschaftlich die Beschichtung großer Glasscheiben. Die metallischen Schichten werden durch Zerstaubung in einer sauerstofffreien Atmosphäre aufgebracht. Die Herstellung der Oxidschichten und der erfindungsgemäß unterstöchiometrischen Zn-, Ta- oder deren Legierungsoxiden läßt sich mit Vorteil durch reaktive Magnetron-Kathodenerstaubung von metallischen oder Legierungstargets in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre durchführen.

50 [0026] Einzelheiten und Merkmale ergeben sich aus den Patentansprüchen.

55 [0027] Scheiben nach der Erfindung lassen sich nach den nachstehend beschriebenen Ausführungsbeispielen herstellen.

[0028] Die funktionalen Abhängigkeiten zwischen den die Ausführungsbeispiele charakterisierenden Kenngrößen Flächenwiderstand und Summe der Transmission und Reflexion als Funktion der auf den Scheiben aufgebrachten

Schichtdicken ist in den Zeichnungen 1 - 3 wiedergegeben. Es zeigen:

Figur 1 den gemessenen Flächenwiderstand in Abhängigkeit der Ag-Schichtdicke mit und ohne Zinkoxidschicht,
 5 Figur 2 den Flächenwiderstand als Funktion der Zinkoxidschichtdicke, und
 Figur 3 die Summe aus Transmission und Reflexion einer Low-e Beschichtung als Funktion der Ag-Schichtdicke,
 jeweils mit und ohne Zinkoxidschicht.

10 [0029] In einer Sputteranlage gemäß dem Beispiel I (Tabelle I) wurden auf eine Floatglasscheibe von 2 mm Dicke im Format 50 x 50 mm nacheinander folgende Schichten aufgebracht:

- Eine BiAlO_x -Schicht durch reaktive Zerstäubung eines BiAl -Targets mit 4 at.% Al in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar in einer Dicke ca. 22 nm,
- 15 - eine Ag-Schicht der Dicke 12 nm durch Zerstäubung eines Ag-Targets in Argon-Atmosphäre bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar,
- eine unterstöchiometrische TiO_x -Schicht der Dicke 2 nm durch Zerstäubung eines Ti-Targets in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar,
- eine SnMgO_2 -Schicht durch reaktive Zerstäubung eines SnMg -Targets mit 10 at.% Mg in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar in einer Dicke von ca. 38 nm.

20 [0030] Bei den Beispielen nach 2 bis 6 (Tabelle I) wurde nur jeweils die Dicke der zweiten Schicht - ZnO_x - geändert.
 [0031] Die genauen Werte der einzelnen Schichtdicken und die gemessene Lichttransmission, Reflexion und der Flächenwiderstand der hergestellten Schichtsystemen sind in der Tabelle 1 zu finden. Auf dem Bild 1 ist der gemessene Flächenwiderstand der hergestellten Schichtsysteme als Funktion der Dicke der ZnO_x dargestellt. Man sieht, daß mit steigender ZnO_x - Dicke bis zu ca. 4 nm der Widerstand der Ag-Schicht fällt und dann konstant bleibt. Die gemessene prozentuale Erhöhung der Ag-Leitfähigkeit ist größer als 30 %.
 [0032] In der Tabelle II sind drei Paaren vom Low-e Beschichtungen gezeigt. Proben, die zu einem Paar gehören, unterscheiden sich nur dadurch, daß eine eine ZnO_x -Schicht beinhaltet und die andere ohne eine solche Schicht ist.
 30 Man sieht, daß die dünne ZnO_x -Schicht nicht nur die elektrische Leitfähigkeit erhöht, sondern auch die optischen Eigenschaften verbessert. Es ist besonders deutlich bei der Summe $T_y + R_y$. Dieser Wert ist immer für diese Probe höher, die die ZnO_x -Schicht beinhaltet. Der Unterschied steigt mit wachsender Leitfähigkeit der Ag-Schicht. Die Transmissions- und Reflexionswerte lassen sich nicht eindeutig untereinander vergleichen, weil die einzelnen Schichtsysteme nicht auf die optischen Eigenschaften optimiert wurden. In diesem Falle ist für die Auswertung nur die Summe $T_y + R_y$ relevant.

Tabelle I

Nr	BiAl-Oxid (nm)	ZnO_x (nm)	Ag (nm)	TiO_x (nm)	SnMg-Oxid (nm)	R (Ω)	T_y (%)	R_y (%)	$T_y + R_y$ (%)
1	22	-	12	2	38	6,0	82,2	7,1	89,3
2	22	1	12	2	38	5,0	82,8	6,3	89,1
3	22	2	12	2	38	4,5	83,8	6,2	90,0
4	22	3	12	2	38	4,0	83,8	6,2	90,0
5	22	4	12	2	38	3,9	84,8	6,5	91,3
6	22	5	12	2	38	3,9	85,3	5,6	91,0
7	22	6	12	2	38	3,8	85,0	5,6	91,0

Tabelle II

Nr	BiAl-Oxid (nm)	ZnO _x (nm)	Ag (nm)	TiO _x (nm)	SnMg-Oxid (nm)	R (Ω)	Ty (%)	Ry (%)	Ty+Ry (%)
1	22	-	12	2	38	6,0	82,2	7,1	89,3
7	22	6	12	2	38	3,8	85,0	5,6	91,0
8	22	-	13	2	38	5,4	82,7	5,4	88,1
9	22	6	13	2	38	3,5	83,5	6,1	89,7
10	22	-	14	2	38	4,5	82,3	4,3	86,6
11	22	6	14	2	38	3,2	83,0	6,5	89,5

15

[0033] In der Tabelle III ist Low-e System gezeigt, wo für die beiden Entspiegelungsschichten das SnMg-Oxid benutzt wurde. Auch in diesem Falle hat die Schicht mit ZnO_x deutlich höhere Leitfähigkeit und höhere Summe Ty + Ry.

20

Tabelle III

Nr	BiAl-Oxid (nm)	ZnO _x (nm)	Ag (nm)	TiO _x (nm)	SnMg-Oxid (nm)	R (Ω)	Ty (%)	Ry (%)	Ty+Ry (%)	
25	12	40	-	90	2	42	8,0	83,6	3,7	87,3
14	40	6	90	2	42	6,4	84,5	4,5	89,0	

Patentansprüche

30

1. Scheibe aus durchscheinenden Werkstoff mit einem Substrat und einem auf einer Seite des Substrates ausgebildeten Schichtsystem, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat

35

a) eine erste Schicht aus der Oxidgruppe ZnO, SnO₂, In₂O₃, Bi₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, SiO₂, Al₂O₃ oder deren Mischungen oder aus einem der Nitride AlN, Si₃N₄ oder deren Mischungen oder aus Aluminium-, Titan-, Zirkon- oder Siliziumoxinitrid oder deren Mischungen mit einer Dicke von 20 nm bis 70 nm abgeschieden ist,

40

b) eine zweite Schicht, die als Metallsuboxid (unterstöchiometrisches Oxid) aus einem der Metalle Zn und/oder Ta oder deren Mischungen mit einer Dicke von 1 nm bis 40 nm abgeschieden ist,

45

c) eine dritte Schicht aus einem der Metalle Ag, Cu oder deren Mischungen mit einer Dicke von 5 bis 30 nm, aufgebracht ist,

50

d) eine vierte Schicht, die als Metallschicht oder Metallsuboxid (unterstöchiometrisches Oxid) aus einem der Metalle Ti, Cr, Nb oder deren Mischung oder einer Legierung mit mindestens 15 at. % von einem der Metalle mit der Dicke von 0.5 bis 5 nm, vorzugsweise 2 nm, aufgebracht ist,

e) eine fünfte Schicht, aus einem Material wie in der ersten Schicht, abgeschieden ist.

55

2. Scheibe aus durchscheinendem Werkstoff mit einem Substrat und einem auf einer Seite des Substrates ausgebildeten Schichtsystem, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat

a) die erste Schicht aus SnO₂, In₂O₃, TiO₂ oder Bi₂O₃ bzw. deren Mischoxide mit Gehalt an Mg-, oder Al-, oder P-, oder Ti-, oder Y-, oder Zr-, oder Ta-Oxid von 0 to 20 at.% oder eines der Oxide der Elemente mit der Ordnungszahl 57 bis 71 der Periodentabellen aus einem Bereich von 0 bis 5 at. % abgeschieden ist,

b) eine zweite Schicht, die als Metallsuboxid (unterstöchiometrisches Oxid) aus einem der Metalle Zn und/oder Ta oder deren Mischungen mit einer Dicke von 1 nm bis 40 nm abgeschieden ist,

c) eine **dritte Schicht** aus einem der Metalle Ag, Cu oder deren Mischungen mit einer Dicke von 5 bis 30 nm aufgebracht ist,

5 d) eine **vierte Schicht**, die als Metallschicht oder Metallsuboxid (unterstöchiometrisches Oxid) aus einem der Metalle Ti, Cr, Nb oder deren Mischung oder einer Legierung mit mindestens 15 at. % von einem der Metalle mit der Dicke von 0.5 bis 5 nm, vorzugsweise 2 nm, aufgebracht ist,

10 e) eine **fünfte Schicht** aus einem Material wie in der ersten Schicht oder aus der Oxidgruppe ZnO, SnO₂, In₂O₃, Bi₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, SiO₂, Al₂O₃ oder deren Mischungen oder aus einem der Nitride AlN, Si₃N₄ oder deren Mischungen oder aus Aluminium-, Titan-, Zirkon- oder Siliziumoxinitrid oder deren Mischungen mit einer Dicke von 20 nm bis 70 nm abgeschieden ist.

3. Scheibe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zweite Schicht eine Dicke von etwa 5 nm aufweist

15 4. Scheibe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen der dritten und der vierten Schicht eine zusätzliche Schicht aus den Materialien wie die Schicht zwei im Anspruch 1, aufgebracht ist

5. Scheibe nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß mehrere Schichtpakete nebeneinander auf der einen Scheibenfläche ausgebildet sind.

20 6. Scheibe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Substrat eine transparente anorganische Glasplatte benutzt wird.

7. Scheibe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Substrat eine transparente organische Glasplatte benutzt wird.

25 8. Scheibe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Substrat eine transparente organische Folie benutzt wird

30 9. Scheibe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Schicht oder die fünfte Schicht oder die erste und die fünfte Schicht als Doppelschicht aus zwei unterschiedlichen Materialien wie die erste Schicht in Anspruch 1, mit einer Gesamtdicke von 20 nm bis 70 nm, abgeschieden ist.

35 10. Scheibe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen der ersten und zweiten Schicht eine zusätzliche Schicht aus den Materialien wie die Schicht 4 in Anspruch 1, aufgebracht ist.

11. Verfahren zum Herstellen von Scheiben mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich und mit hohem Reflexionsverhalten für Wärmestrahlung durch Beschichtung von transparenten Substraten durch Kathodenzerstäubung, **dadurch gekennzeichnet**, daß

40 a) die **erste Schicht** aus einem Material der Oxidgruppe ZnO, SnO₂, In₂O₃, Bi₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, SiO₂, Al₂O₃ oder deren Mischungen oder aus einem der Nitride AlN, Si₃N₄ oder deren Mischungen oder aus Aluminium-, Titan-, Zirkon- oder Siliziumoxinitrid oder deren Mischungen mit einer Dicke von 20 nm bis 70 nm, aufgebracht ist,

45 b) die **zweite Schicht**, die als Metallsuboxid (unterstöchiometrisches Oxid) aus einem der Metalle Zn und/oder Ta oder deren Mischungen mit einer Dicke von 1 nm bis 40 nm abgeschieden ist,

50 c) die **dritte Schicht** aus einem der Metalle Ag, Cu oder deren Mischungen mit einer Dicke von 5 bis 30 nm hergestellt ist,

d) die **vierte Schicht**, die als Metallschicht oder Metallsuboxid (unterstöchiometrisches Oxid) aus einem der Metalle Ti, Cr, Nb oder deren Mischung oder einer Legierung mit mindestens 15 at. % von einem der Metalle mit der Dicke von 0.5 bis 5 nm, vorzugsweise 2 nm, hergestellt ist,

55 e) die **fünfte Schicht** aus einem Material wie in der ersten Schicht aufgebracht ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidschichten in reaktiver Atmosphäre aus Neu-

tralgas, vorzugsweise Argon (Ar), und Sauerstoff (O₂) aufgebracht sind, daß die Nitridschichten in reaktiver Atmosphäre aus Neutralgas, vorzugsweise Argon (Ar), und Stickstoff (N₂) aufgebracht sind, daß die Oxinitridschichten in reaktiver Atmosphäre aus Neutralgas mit Argon (Ar), Sauerstoff (O₂) und Stickstoff (N₂) aufgebracht sind, daß die Metallschichten in einer neutralen Atmosphäre, vorzugsweise Argon; aufgebracht sind.

5

13. Verfahren zum Herstellen von Scheiben mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich und mit hohem Reflexionsverhalten für Wärmestrahlung durch Beschichtung von transparenten Substraten durch Kathodenzerstäubung, dadurch gekennzeichnet, daß

10 a) die erste Schicht aus einem Material der Oxidgruppe SnO₂, Bi₂O₃ und In₂O₃ bzw. deren Mischoxide mit Gehalt an Mg- oder Al- oder P- oder Ti- oder Y- oder Zr- oder Ta - Oxid von 0 - 20 at% oder eines der Oxide der Elemente mit der Ordnungszahl 57 bis 71 der Periodentabelle aus einem Bereich von 0 bis 5 at% hergestellt werden,

15 b) die zweite Schicht, die als Metallsuboxid (unterstöchiometrisches Oxid) aus einem der Metalle Zn und/oder Ta oder deren Mischungen mit einer Dicke von 1 nm bis 40 nm abgeschieden ist,

20 c) die dritte Schicht aus einem der Metalle Ag, Cu oder deren Mischungen mit einer Dicke von 5 bis 30 nm hergestellt ist,

d) die vierte Schicht, die als Metallschicht oder Metallsuboxid (unterstöchiometrisches Oxid) aus einem der Metalle Ti, Cr, Nb oder deren Mischung oder einer Legierung mit mindestens 15 at. % von einem der Metalle mit der Dicke von 0.5 bis 5 nm, vorzugsweise 2 nm, hergestellt ist,

25 e) die fünfte Schicht aus einem Material wie in der ersten Schicht aufgebracht ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten vom Metalltarget gesputtert werden

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidschichten aus der Gruppe SnO₂, Bi₂O₃, und In₂O₃ oder deren Mischoxide aus einem Target aus Metall oder Metallellierung der Basiselemente gesputtert werden.

16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht oder die fünfte Schicht oder die erste und die fünfte Schicht als Doppelschicht aus zwei unterschiedlichen Materialien wie die erste Schicht in Anspruch 1, mit einer Gesamtdicke von 20 nm bis 70 nm, abgeschieden ist.

17. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der ersten und der zweiten Schicht eine zusätzliche Schicht aus den Materialien wie die Schicht 4 in Anspruch 1, aufgebracht ist.

40 Claims

1. Sheet of transparent material with a substrate and a layer system formed on one side of the substrate, characterised in that

45 a) a first layer from the oxide group ZnO, SnO₂, In₂O₃, Bi₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, SiO₂, Al₂O₃ or their mixtures or from one of the nitrides AlN, Si₃N₄ or their mixtures or from aluminium, titanium, zirconium or silicon oxinitride or their mixtures with a thickness of 20 nm to 70 nm is deposited,

50 b) a second layer which is present as a metal suboxide (sub-stoichiometric oxide) from one of the metals Zn and/or Ta or their mixtures with a thickness of 1 nm to 40 nm is deposited,

c) a third layer from one of the metals Ag, Cu or their mixtures with a thickness of 5 to 30 nm is applied,

55 d) a fourth layer which is present as a metal layer or metal suboxide (substoichiometric oxide) from one of the metals Ti, Cr, Nb or their mixture or an alloy with at least 15 at.% of one of the metals with the thickness of 0.5 to 5 nm, preferably 2 nm, is applied,

e) a fifth layer, of a material as in the first layer, is deposited.

2. Sheet of transparent material with a substrate and a layer system formed on one side of the substrate, characterised in that on the substrate

5 a) the first layer of SnO_2 , In_2O_3 , TiO_2 or Bi_2O_3 or their mixed oxides with a content of Mg or Al or P or Ti or Y or Zr or Ta oxide of 0 to 20 at.% or of one of the oxides of the elements with the atomic number 57 to 71 of the Periodic Table from a range of 0 to 5 at.% is deposited,

10 b) a second layer, which is present as a metal suboxide (sub-stoichiometric oxide) from one of the metals Zn and/or Ta or their mixtures with a thickness of 1 nm to 40 nm is deposited,

15 c) a third layer from one of the metals Ag, Cu or their mixtures with a thickness of 5 to 30 nm is applied,

20 d) a fourth layer which is present as a metal layer or metal suboxide (substoichiometric oxide) from one of the metals Ti, Cr, Nb or their mixture or an alloy with at least 15 at.% of one of the metals with the thickness of 0.5 to 5 nm, preferably 2 nm, is applied,

25 e) a fifth layer, of a material as in the first layer or from the oxide group ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 or their mixtures or from one of the nitrides AlN , Si_3N_4 or their mixtures or from aluminium, titanium, zirconium or silicon oxinitride or their mixtures with a thickness of 20 nm to 70 nm, is deposited.

30 3. Sheet according to claim 1, characterised in that the second layer has a thickness of about 5 nm.

35 4. Sheet according to claim 1, characterised in that between the third and the fourth layers an additional layer of the same materials as layer two in claim 1 is applied.

40 5. Sheet according to one or more of the preceding claims, characterised in that several layer packets are formed next to one another on the one sheet surface.

45 6. Sheet according to claim 1, characterised in that a transparent inorganic glass plate is used as substrate.

50 7. Sheet according to claim 1, characterised in that a transparent organic glass plate is used as substrate.

55 8. Sheet according to claim 1, characterised in that a transparent organic sheet is used as substrate.

60 9. Sheet according to claim 1, characterised in that the first sheet or the fifth sheet or the first and the fifth sheet is deposited as a double layer of two different materials like the first layer in claim 1, with a total thickness of 20 nm to 70 nm.

65 10. Sheet according to claim 1, characterised in that, between the first and second layers, an additional layer of the same materials as layer 4 in claim 1 is applied.

70 11. Method for manufacturing sheets with high transmission characteristics in the visible region of the spectrum and with high reflection characteristics for thermal radiation by the coating of transparent substrates by cathode sputtering, characterised in that

75 a) the first layer from a material of the oxide group ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 or their mixtures or from one of the nitrides AlN , Si_3N_4 or their mixtures or from aluminium, titanium, zirconium or silicon oxinitride or their mixtures with a thickness of 20 nm to 70 nm is applied,

80 b) the second layer, which is present as a metal suboxide (sub-stoichiometric oxide) from one of the metals Zn and/or Ta or their mixtures with a thickness of 1 nm to 40 nm, is deposited,

85 c) the third layer is manufactured from one of the metals Ag, Cu or their mixtures with a thickness of 5 to 30 nm,

90 d) the fourth layer is manufactured as a metal layer or metal suboxide (substoichiometric oxide) from one of the metals Ti, Cr, Nb or their mixture or an alloy with at least 15 at.% of one of the metals with the thickness of 0.5 to 5 nm, preferably 2 nm,

e) the fifth layer, of a material as in the first layer, is applied.

12. Method according to claim 11, characterised in that the oxide layers are applied in reactive atmosphere of neutral gas, preferably argon (Ar), and oxygen (O₂), that the nitride layers are applied in reactive atmosphere of neutral gas, preferably argon (Ar), and nitrogen (N₂), that the oxinitride layers are applied in reactive atmosphere of neutral gas containing argon (Ar), oxygen (O₂) and nitrogen (N₂), that the metal layers are applied in a neutral atmosphere, preferably argon.

13. Method for manufacturing sheets with high transmission characteristics in the visible region of the spectrum and with high reflection characteristics for thermal radiation by the coating of transparent substrates by cathode sputtering, characterised in that

a) the first layer is manufactured from a material of the oxide group SnO₂, Bi₂O₃ and In₂O₃ or their mixed oxides with a content of Mg or Al or P or Ti or Y or Zr or Ta oxide of 0 to 20 at.% or of one of the oxides of the elements with the atomic number 57 to 71 of the Periodic Table from a range of 0 to 5 at%,

b) the second layer is deposited as a metal suboxide (sub-stoichiometric oxide) from one of the metals Zn and/or Ta or their mixtures with a thickness of 1 nm to 40 nm,

c) the third layer is manufactured from one of the metals Ag, Cu or their mixtures with a thickness of 5 to 30 nm,

d) the fourth layer is manufactured as a metal layer or metal suboxide (substoichiometric oxide) from one of the metals Ti, Cr, Nb or their mixture or an alloy with at least 15 at.% of one of the metals with the thickness of 0.5 to 5 nm, preferably 2 nm,

e) the fifth layer, of a material as in the first layer, is applied.

14. Method according to claim 13, characterised in that the layers are sputtered by the metal target.

15. Method according to claim 13, characterised in that the oxide layers from the group SnO₂, Bi₂O₃ and In₂O₃ or their mixed oxides are sputtered out of a target of metal or metal alloy of the base elements.

16. Method according to claim 13, characterised in that the first layer or the fifth layer or the first and the fifth layer is deposited as a double layer of two different materials like the first layer in claim 1, with a total thickness of 20 nm to 70 nm.

17. Method according to claim 13, characterised in that between the first and the second layers an additional layer of the same materials as layer 4 in claim 1 is applied.

40 Revendications

1. Plaque en matériau transparent comprenant un substrat, et un système de couches réalisé sur un côté du substrat, caractérisée en ce que sur le substrat sont appliquées :

a) une première couche parmi le groupe des oxydes ZnO, SnO₂, In₂O₃, Bi₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, SiO₂, Al₂O₃, ou leurs mélanges, ou parmi l'un des nitrides AlN, Si₃N₄, ou leurs mélanges, ou parmi l'un des nitrides-oxydes d'aluminium, de titane, de zirconium ou de silicium, ou leurs mélanges, sous une épaisseur de 20 nm à 70 nm,

b) une deuxième couche, déposée sous forme de sub-oxyde métallique (oxyde sous-stoechiométrique) de l'un des métaux Zn et/ou Ta, ou de leurs mélanges, sous une épaisseur de 1 nm à 40 nm,

c) une troisième couche de l'un des métaux Ag, Cu, ou de leurs mélanges, sous une épaisseur de 5 à 30 nm,

d) une quatrième couche, déposée sous la forme d'une couche métallique ou d'un sub-oxyde de métal (oxyde sous-stoechiométrique) de l'un des métaux Ti, Cr, Nb, ou de leurs mélanges, ou d'un alliage avec au moins 15 % de l'un des métaux, sous une épaisseur de 0,5 à 5 nm, de préférence 2 nm, et

e) une cinquième couche d'un matériau comme ceux de la première couche.

2. Plaque en matériau transparent, comprenant un substrat est un système de couches réalisé sur l'un des côtés du substrat, caractérisée en ce que sur le substrat sont appliquées :

a) une première couche parmi l'un des oxydes SnO_2 , In_2O_3 , TiO_2 , ou Bi_2O_3 , ou bien de leurs oxydes mixtes avec une teneur d'oxyde de Mg-, ou bien Al-, ou bien P-, ou bien Ti-, ou bien Y-, ou bien Zr-, ou bien Ta- allant de 0 à 20 %, ou parmi l'un des oxydes des éléments possédant les numéros d'ordre 57 à 71 de la table périodique, dans une plage de 0 à 5 %,

5 b) une deuxième couche, déposée sous la forme de sub-oxyde de métal (oxyde sous-stoechiométrique) de l'un des métaux Zn et/ou Ta, ou de leurs mélanges, sous une épaisseur de 1 nm à 40 nm,

c) une troisième couche de l'un des métaux Ag, Cu, ou de leurs mélanges, sous une épaisseur de 5 à 30 nm,

d) une quatrième couche, déposée sous forme de couche de métal ou bien d'une couche de sub-oxyde de métal (oxyde sous-stoechiométrique) de l'un des métaux Ti, Cr, Nb, ou de leurs mélanges, ou encore d'un alliage avec au moins 15 % de l'un des métaux, sous une épaisseur de 0,5 à 5 nm, de préférence 2 nm,

10 e) une cinquième couche de l'un des matériaux tels que ceux de la première couche, ou bien parmi le groupe des oxydes ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , SiO_2 , Al_3O_3 , ou leurs mélanges, ou parmi l'un des nitrides AlN , Si_3N_4 , ou leurs mélanges, ou parmi l'un des nitrides-oxydes d'aluminium, de titane, de zirconium ou de silicium, ou leurs mélanges, sous une épaisseur de 20 nm à 70 nm.

15 3. Plaque selon la revendication 1, caractérisée en ce que la deuxième couche présente une épaisseur d'environ 5 nm.

4. Plaque selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'une couche additionnelle parmi les matériaux tels que ceux de la deuxième couche dans la revendication 1, est appliquée entre la troisième et la quatrième couche.

20 5. Plaque selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, caractérisée en ce que plusieurs piles de couches sont réalisées les unes à côté des autres sur l'une des surfaces de la plaque.

6. Plaque selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise comme substrat une plaque de verre inorganique transparente.

25 7. Plaque selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise comme substrat une plaque de verre organique transparente.

8. Plaque selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise comme substrat une feuille organique transparente.

30 9. Plaque selon la revendication 1, caractérisée en ce que la première couche, ou bien la cinquième couche, ou bien la première et la cinquième couche, est déposée sous forme de couche double en deux matériaux différents tels que ceux de la première couche dans la revendication 1, avec une épaisseur totale de 20 nm à 70 nm.

10. Plaque selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'entre la première et la deuxième couche est appliquée une couche additionnelle parmi les matériaux tels que ceux de la quatrième couche dans la revendication 1.

40 11. Procédé pour réaliser des plaques avec un rapport de transmission élevé dans la plage du spectre visible et avec un rapport de réflexion élevé pour le rayonnement thermique, par revêtement de substrats transparents au moyen de pulvérisation cathodique, caractérisé en ce que :

45 a) la première couche, en matériau parmi le groupe des oxydes ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , SiO_2 , Al_3O_3 , ou leurs mélanges, ou parmi l'un des nitrides AlN , Si_3N_4 , ou leurs mélanges, ou parmi l'un des nitrides-oxydes d'aluminium, de titane, de zirconium ou de silicium, ou leurs mélanges, est appliquée sous une épaisseur de 20 nm à 70 nm,

50 b) la deuxième couche est déposée sous forme de sub-oxyde métallique (oxyde sous-stoechiométrique) de l'un des métaux Zn et/ou Ta, ou de leurs mélanges, sous une épaisseur de 1 nm à 40 nm,

c) la troisième couche est réalisée avec l'un des métaux Ag, Cu, ou de leurs mélanges, sous une épaisseur de 5 à 30 nm,

d) la quatrième couche est réalisée sous la forme d'une couche métallique ou d'un sub-oxyde de métal (oxyde sous-stoechiométrique) de l'un des métaux Ti, Cr, Nb, ou de leurs mélanges, ou d'un alliage avec au moins 15 % de l'un des métaux, sous une épaisseur de 0,5 à 5 nm, de préférence 2 nm, et

55 e) la cinquième couche est appliquée, en un matériau comme ceux de la première couche.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les couches d'oxydes sont appliquées dans une atmos-

phère réactive de gaz neutre, de préférence de l'argon (Ar), et d'oxygène (O₂), en ce que les couches de nitrides sont appliquées dans une atmosphère réactive de gaz neutre, de préférence de l'argon (Ar), et d'azote (N₂), en ce que les couches de nitrides-oxydes sont appliquées dans une atmosphère réactive de gaz neutre avec de l'argon (Ar), de l'oxygène (O₂) et de l'azote (N₂), et en ce que les couches métalliques sont appliquées dans une atmosphère neutre, de préférence de l'argon.

5 13. Procédé pour réaliser des plaques avec un rapport de transmission élevé dans la plage du spectre visible, et avec un rapport de réflexion élevé pour le rayonnement thermique, par revêtement de substrats transparents par pulvérisation cathodique, caractérisé en ce que :

10 a) la première couche est réalisée en un matériau parmi l'un des oxydes SnO₂, In₂O₃, ou Bi₂O₃, ou bien de leurs oxydes mixtes avec une teneur d'oxyde de Mg-, ou bien Al-, ou bien P-, ou bien Ti-, ou bien Y-, ou bien Zr-, ou bien Ta- allant de 0 à 20 %, ou parmi l'un des oxydes des éléments possédant les numéros d'ordre 57 à 71 de la table périodique, dans une plage de 0 à 5 %,

15 b) la deuxième couche est déposée sous la forme de sub-oxyde de métal (oxyde sous-stoechiométrique) de l'un des métaux Zn et/ou Ta, ou de leurs mélanges, sous une épaisseur de 1 nm à 40 nm,

c) la troisième couche est réalisée avec l'un des métaux Ag, Cu, ou de leurs mélanges, sous une épaisseur de 5 à 30 nm,

20 d) la quatrième couche est déposée sous forme de couche de métal ou bien d'une couche de sub-oxyde de métal (oxyde sous-stoechiométrique) de l'un des métaux Ti, Cr, Nb, ou de leurs mélanges, ou encore d'un alliage avec au moins 15 % de l'un des métaux, sous une épaisseur de 0,5 à 5 nm, de préférence 2 nm,

e) la cinquième couche est réalisée avec l'un des matériaux tels que ceux de la première couche.

25 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les couches sont pulvérisées à partir de cibles métalliques.

30 15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les couches d'oxydes du groupe comprenant SnO₂, Bi₂O₃ et Sn₂O₃, ou leurs oxydes mixtes, sont pulvérisés depuis une cible de métal, ou bien d'alliages métalliques des éléments de base.

35 16. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la première couche, ou bien la cinquième couche, ou bien la première et la cinquième couche, est déposée sous forme de couche double en deux matériaux différents tels que ceux de la première couche dans la revendication 1, avec une épaisseur totale de 20 nm à 70 nm.

40 17. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'entre la première et la deuxième couche est appliquée une couche additionnelle parmi les matériaux tels que ceux de la quatrième couche dans la revendication 1.

45

50

55

FIG.1

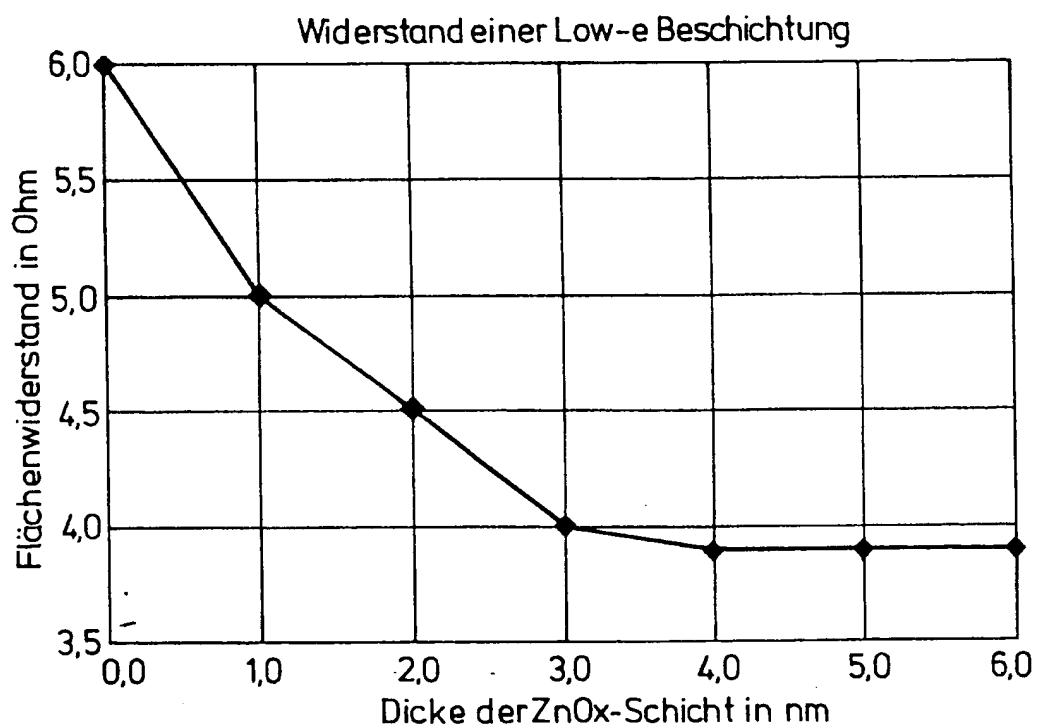


FIG.2

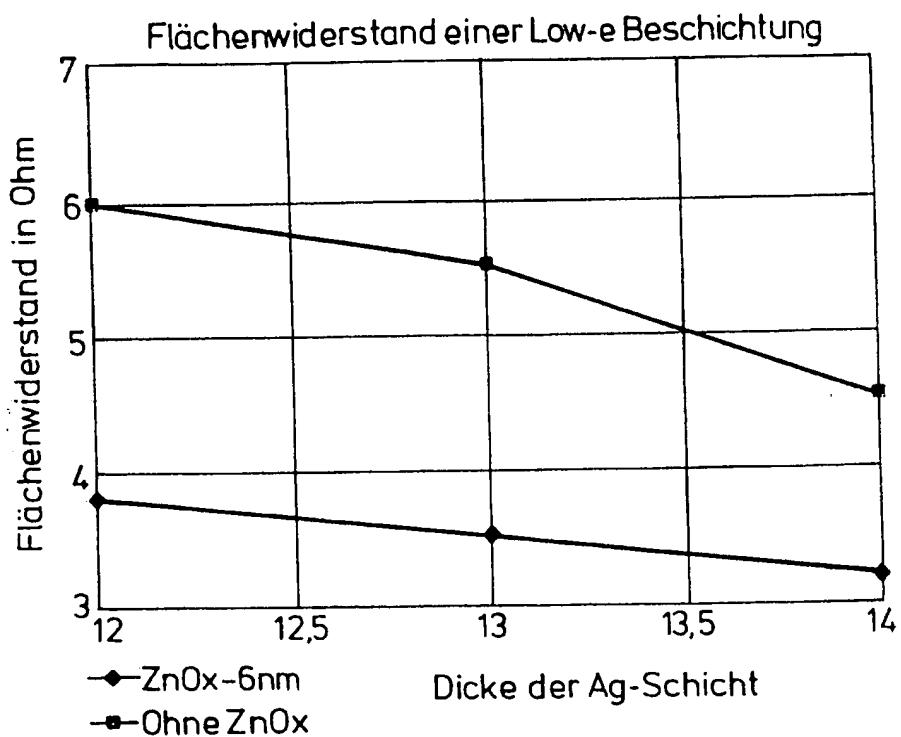


FIG.3

